

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337422

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51)Int.Cl. ⁶ C 0 1 G 23/053 G 0 3 C 1/725	識別記号 5 0 3	府内整理番号 F I C 0 1 G 23/053 G 0 3 C 1/725	技術表示箇所 5 0 3
---	---------------	--	-----------------

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-143076	(71)出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日 平成7年(1995)6月9日	(72)発明者 篠崎 充広 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
	(72)発明者 原川 正司 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 フォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 紫外線を60分間照射後の色差(CIE LAB表示系によるΔE)が1.5以上を有し、次式で定義される紫外線照射後10分間暗所放置後の退色率が5.5%以上となるフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物。

退色率(%) = {色度(UV60分間照射後) - 色度(暗所10分間保管後)} / 色度(UV60分間照射後) × 100

【効果】 優れた色差と退色率有し、ファンデーション等に用いる顔料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線を60分間照射後の色差(CIE LAB表色系による ΔE)が1.5以上を有し、次式で定義される紫外線照射後10分間暗所放置後の退色率が5.5%以上となるフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物。

$$\text{退色率} (\%) = \frac{\{\text{色度 (UV 60分間照射後)} - \text{色度 (暗所 10分間保管後)}\}}{\text{色度 (UV 60分間照射後)}} \times 100$$

【請求項2】 有機チタン化合物と、ナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物と錯化剤を有機溶媒に溶解、混合し、次いで該混合物を加水分解し、加水分解により得られた固体生成物を焼成することを特徴とするフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法。

【請求項3】 フォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物が、紫外線を60分間照射後の色差(CIE LAB表色系による ΔE)が1.5以上を有し、次式で定義される紫外線照射後10分間暗所放置後の退色率が5.5%以上となる物性を有するものであることを特徴とする請求項2記載のフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法。

$$\text{退色率} (\%) = \frac{\{\text{色度 (UV 60分間照射後)} - \text{色度 (暗所 10分間保管後)}\}}{\text{色度 (UV 60分間照射後)}} \times 100$$

【請求項4】 錯化剤が酸素原子を有する炭素数1~8個のアルデヒド、カルボン酸、 β -ジケトン、エステルから選ばれた一種であることを特徴とする請求項2記載のフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法。

【請求項5】 錯化剤の量が、有機チタン化合物とナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物の全モル数に対して0.1モル%以上であることを特徴とする請求項2または請求項4記載のフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法。

【請求項6】 ナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物の量が、該金属を含む有機化合物を酸化物の量に換算するととき酸化チタン系化合物に対し0.05~10.0重量%であることを特徴とする請求項2記載のフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料、印刷、樹脂着色、化粧品、光メモリー等の用途に適したフォトクロミック性という演色効果を有する酸化チタン系化合物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光の照射により可逆的に色が変化する現象はフォトクロミズムと言われ、この現象を有する物質は眼鏡レンズや化粧品などに利用されている。フォトクロミズム性を有する物質には、スピロビラン類などの有機化合物やハロゲン化銀類、酸化チタンなどの無機化合物が知られている。無機化合物のフォトクロミズムは有機化合物のフォトクロミズムに比べて変色の繰り返し再現性、即ち耐久性が優れている。このうち酸化チタンについては、鉄、クロム、銅などの金属の存在下でフォトクロミズムを示すことが知られており、例えば特開昭63-132811号公報、特開平6-345433号公報、特開平7-25617号公報や国際公開特許WO-89/12084号公報に開示されている。

【0003】これらのうち、特開平6-345433号及びWO-89/12084号は着色性能を示す色差(ΔE)や明度差(ΔV)の記載はあるものの退色率に関する記載はない。特開平7-25617号の製法で得られた酸化チタン系化合物は ΔE が1.3~4.1と優れた着色性能を有するが、暗所放置10分後の退色率は0~4.5%であり紫外線照射により着色した状態から元の色に戻るまでの時間が長く、着色性能は良好だが退色性は必ずしも満足するものではなかった。一方特開昭63-132811の製法により得られる酸化チタン系化合物は紫外線60分照射後の暗所放置120分後の退色率が9.0%程度であるが ΔE は9程度であり、着色性能と退色性能の両方が優れた酸化チタン化合物は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた着色性能と共に優れた退色性能を合わせ持った酸化チタン系化合物、およびその製造方法を提供することである。かかる事情下に鑑み、本発明者らはフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法を鋭意検討した結果、特開平7-25617号で公知の製造方法に於いて、有機チタン化合物とフォトクロミック性を付与する有機金属化合物の加水分解時に単に錯化剤を存在させるという極めて簡単な方法により、従来法に比較し退色性能が著しく改良された、着色性、退色性が共に優れたフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物が得られることを見い出し本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1)紫外線を60分間照射後の色差(CIE LAB表色系に

よる△E)が1.5以上を有し、次式で定義される紫外線照射後10分間暗所放置後の退色率が5.5%以上となるフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物を提供するものである。

$$\text{退色率} (\%) = \{ \text{色度 (UV 60分間照射後)} - \text{色度 (暗所10分間保管後)} \} / \text{色度 (UV 60分間照射後)} \times 100$$

さらに本発明は、2) 有機チタン化合物と、ナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物と錯化剤を有機溶媒に溶解、混合し、該次いで該混合物を加水分解し、加水分解により得られた固体生成物を焼成することを特徴とするフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物の製造方法を提供するものである。

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明の酸化チタン系化合物は、紫外線を60分間照射後の色差△Eが1.5以上で退色率が5.5%以上のフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物であり、顔料として特にファンデーションのような化粧料に適用した場合には、室内で仕上げた化粧肌の白さが、太陽光線下では白さが浮き上がり過ぎることなく、素早く反応変色して、戸外においても化粧肌の色の白さが目立たず、自然で美しく見えるメークアップ化粧料の提供を可能とするものである。

【0007】このような特性を有するフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物は、有機チタン化合物と、ナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物（以下、有機金属化合物と称する場合がある）と錯化剤を有機溶媒に溶解混合し、次いで該混合物を加水分解し、加水分解により得られた固体生成物を焼成することにより得ることができる。

【0008】本発明に於いて有機チタン化合物としては、加水分解性を有するものであれば任意のものを選択して使用することができる。この様な有機チタン化合物としては一般式 $Ti(OR)_n(X)_{4-n}$ [但し、Rはアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、Xは有機基またはハロゲン原子を表し、nは0 < n ≤ 4の整数を示す。] で表されるチタンアルコキシド類、有機チタンキレート化合物、有機チタン錯体等が挙げられる。

【0009】具体的な有機チタン化合物としては、チタンと炭素数1～17のアルコールとのアルコキシド類、例えば、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシル)チタン、テトラステアロキシチタンが挙げられる。有機チ

タンキレート化合物としては、具体的にはチタンとキレート化剤の酸素や窒素原子と配位した化合物、例えばチタンアセチルアセトナート、アセト酢酸エチルチタネート、サリチルアルデヒドエチレンイミンチタネート、ジアセトンアルコキシチタン、オクチレングリコキシチタン、トリエタノールアミンチタネート、乳酸チタネート等が挙げられる。また有機チタン錯体としてはシクロペンタジエン等の配位子を有する化合物、例えばモノシクロペンタジエルチタントリハライド、シクロペンタジエニルチタントリハライド、シクロペンタジエニルチタントリメトキサイド、シクロペンタジエニルチタントリエトキサイド、シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキサイド等が挙げられる。

【0010】これら有機チタン化合物は單一でまたは二種以上混合して用いられる。また上記の有機チタン化合物を縮重合した化合物、例えばチタンアルコキシド類を部分加水分解して得られる該アルコキシド類の2量体、3量体、4量体等のオリゴマーや特定の有機基で一部を置換した化合物、例えばチタンアルコキシド類に酢酸等を作用させて一部酢酸エステルとした化合物等として用いてもよく、この場合は希望する形状に加工する際の成形性を制御する上で都合が良い場合がある。チタンアルコキシドのオリゴマー、部分的にアセトキシ基で置換したチタンアルコキシドやアセトキシで部分置換したチタンアルコキシドのオリゴマーはピ・シ・ブラドリー(P. C. Bradley) 等の「メタルアルコキシドズ(Metal Alkoxides)」に記載されている如く容易に入手できるものである。

【0011】本発明に於いてはフォトクロミック性を付与する目的より用いるナトリウム、鉄、銅、クロム、ニッケル、バナジウム、マンガン、珪素、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデンおよび銀より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機化合物を有機チタン化合物及び錯化剤とともに有機溶媒に溶解させ混合する。有機金属化合物としては有機チタン化合物を溶解し得る溶媒に溶解し、加水分解性を有するものであれば任意のものを選択して用いることができる。

【0012】このような有機金属化合物の代表例としては、

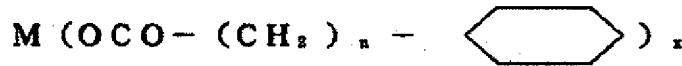
(1) $M(OR')_x$ もしくは $VO(OR')_x$ で示される金属アルコキシド (式中、Mはナトリウム、鉄、クロム、銅、ニッケル、バナジウム、マグネシウム、シリコン、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、モリブデン、銀; R'は炭素数1～5のアルキル基; Xは金属の原子価に対応する1～5の整数を示す。)

(2) β-ジケトン配位子を有する金属錯体

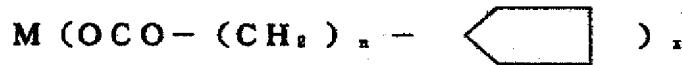
(3) $M(OOCOC_nH_{2n+1})_x$

【0013】

【化1】



【0014】



で示される金属セッケン〔式中のM、Xは(1)の定義と同一である〕

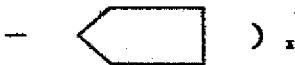
(4) フェロセンのようなメタロセンが挙げられる。

【0015】金属アルコキシドの例としてはメトキシナトリウム、エトキシナトリウム、n-プロポキシナトリウム、i-プロポキシナトリウム、n-ブトキシナトリウム、i-ブトキシナトリウム、t-ブトキシナトリウム；トリメトキシ鉄、トリエトキシ鉄、トリ-n-プロポキシ鉄、トリ-i-プロポキシ鉄、トリ-n-ブトキシ鉄、トリ-i-ブトキシ鉄、トリ-t-ブトキシ鉄；トリメトキシバナジル、トリエトキシバナジル、トリ-n-プロポキシバナジル、トリ-i-プロポキシバナジル、トリ-n-ブトキシバナジル、トリ-i-ブトキシバナジル、トリ-t-ブトキシバナジル；ジメトキシマンガン、ジエトキシマンガン、ジ-n-プロポキシマンガン、ジ-i-プロポキシマンガン；テトラメトキシラン、テラエトキシラン、テトラ-n-プロポキシラン、テトラ-i-プロポキシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-i-ブトキシラン、テトラ-t-ブトキシラン；ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、ジ-n-プロポキシ亜鉛、ジ-i-プロポキシ亜鉛、ジ-n-ブトキシ亜鉛、ジ-i-ブトキシ亜鉛、ジ-t-ブトキシ亜鉛；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-n-プロポキシアルミニウム、トリ-i-プロポキシアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、トリ-i-ブトキシアルミニウム、トリ-t-ブトキシアルミニウム；ペンタメトキシオブ、ペンタエトキシオブ、ペンタ-n-プロポキシオブ、ペンタ-i-プロポキシオブ、ペンタ-n-ブトキシオブ、ペンタ-i-ブトキシオブ、ペンタ-t-ブトキシオブ等が挙げられる。

【0016】 β -ジケトン配位子を有する金属錯体の例としては鉄アセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、バナジルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセトナート、セリウムアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート等が挙げられる。

【0017】金属セッケンの例としてはエタン酸ナトリウム、プロパン酸ナトリウム、ブタン酸ナトリウム、ヘキサン酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、ノナン酸

【化2】



ナトリウム、デカン酸ナトリウム、ウンデカン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、テトラデカン酸ナトリウム、ヘキサデカン酸ナトリウム、オクタデカン酸ナトリウム、ナフテン酸ナトリウム；トリエタン酸鉄、トリプロパン酸鉄、トリブタン酸鉄、トリヘキサン酸鉄、トリオクタン酸鉄、トリノナン酸鉄、トリデカン酸鉄、トリウンデカン酸鉄、トリドデカン酸鉄、トリテトラデカン酸鉄、トリヘキサデカン酸鉄、トリオクタデカン酸鉄、トリナフテン酸鉄；トリエタン酸クロム、トリプロパン酸クロム、トリブタン酸クロム、トリオクタン酸クロム、トリノナン酸クロム、トリデカン酸クロム、トリウンデカン酸クロム、トリドデカン酸クロム、トリテトラデカン酸クロム、トリヘキサデカン酸クロム、トリオクタデカン酸クロム、トリナフテン酸クロム；ジエタン酸銅、ジプロパン酸銅、ジブタン酸銅、ジヘキサン酸銅、ジオクタン酸銅、ジノナン酸銅、ジデカン酸銅、ジウンデカン酸銅、ジドデカン酸銅、ジテトラデカン酸銅、ジヘキサデカン酸銅、ジオクタデカン酸銅、ジナフテン酸銅；ジエタン酸ニッケル、ジプロパン酸ニッケル、ジブタン酸ニッケル、ジヘキサン酸ニッケル、ジオクタン酸ニッケル、ジノナン酸ニッケル、ジデカン酸ニッケル、ジウンデカン酸ニッケル、ジドデカン酸ニッケル、ジテトラデカン酸ニッケル、ジヘキサデカン酸ニッケル、ジオクタデカン酸ニッケル、ジナフテン酸ニッケル；ジエタン酸マンガン、ジプロパン酸マンガン、ジヘキサン酸マンガン、ジオクタン酸マンガン、ジノナン酸マンガン、ジデカン酸マンガン、ジウンデカン酸マンガン、ジドデカン酸マンガン、ジテトラデカン酸マンガン、ジヘキサデカン酸マンガン、ジオクタデカン酸マンガン、ジナフテン酸マンガン；トリエタン酸アルミニウム、トリプロパン酸アルミニウム、トリブタン酸アルミニウム、トリヘキサン酸アルミニウム、トリオクタン酸アルミニウム、トリノナン酸アルミニウム、トリデカン酸アルミニウム、トリウンデカン酸アルミニウム、トリドデカン酸アルミニウム、トリテトラデカン酸アルミニウム、トリヘキサデカン酸アルミニウム、トリオクタデカン酸アルミニウム；ジエタン酸コバルト、ジプロパン酸コバルト、ジブタン酸コバルト、ジヘキサン酸コバルト、ジオクタン酸コバルト、ジノナン酸コバルト、ジデカン酸コバルト、ジウンデカン酸コバルト、ジドデカン酸コバルト、ジテトラデカン酸コバルト

ト、ジヘキサデカン酸コバルト、ジオクタデカン酸コバルト、ジナフテン酸コバルト；エタン酸銀、プロパン酸銀、ブタン酸銀、ヘキサン酸銀、オクタン酸銀、ノナン酸銀、デカン酸銀、ウンデカン酸銀、ドデカン酸銀、テトラデカン酸銀、ヘキサデカン酸銀、オクタデカン酸銀、ナフテン酸銀等が挙げられる。

【0018】これら有機金属化合物の中、特にナトリウムエトキサイド等の金属アルコキシド、鉄アセチルアセトナートのような β -ジケトン錯体、ナフテン酸銅のような金属セッケン、フェロセンのような有機金属錯体が好ましい。

【0019】混合させる有機金属化合物の量は、有機金属化合物を対応する金属の酸化物の量に換算する時、酸化チタン系化合物に対して通常0.05～8.0重量%、好ましくは0.1～5重量%となる量である。

【0020】本発明の実施に於いて使用する錯化剤としては、有機溶媒に溶解するものであればよく、錯化剤として従来知られているカルボキシル基を1個以上有するアルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル等の含酸素有機化合物が挙げられる。より具体的にはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等の炭素数1～8のアルデヒド、リノレン酸、オクチル酸等の1価のカルボン酸、シュウ酸、シトラコン酸、マレイン酸、フタル酸、ナフテン酸などの多価カルボン酸、アセチルアセトン、ジイソブチリルメタン、ジピバロイルメタン等の β -ジケトン、酢酸メチル、アセト酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステルが挙げられる。就中、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等の使用が推奨される。

【0021】錯化剤の量は、有機チタン化合物と有機金属化合物の全モル数に対して0.1モル%以上、好ましくは10～100モル%の範囲内で使用される。

【0022】錯化剤の添加方法及び順序については特に制限されず、有機チタン化合物と有機金属化合物を溶解させた有機溶媒に錯化剤を添加したり、有機チタン化合物を溶解させた有機溶媒に錯化剤を添加しこれに有機金属化合物、或いは該有機金属化合物を溶解させた有機溶媒を添加混合したり、あるいは有機金属化合物を溶解した有機溶媒に錯化剤を添加しこれに有機チタン化合物、或いは該有機チタン化合物を溶解した有機溶媒を添加する等のいずれの方法を採用してもよい。更には錯化剤を添加した有機溶媒に、有機チタン化合物や有機金属化合物を溶解させてもよい。

【0023】有機溶媒としては、有機チタン化合物と有機金属化合物並びに錯化剤を共に溶解するものならどの様なものも用いることができるが、好ましくは凝固点が50℃以下、より好ましくは-130℃～50℃で、沸点が250℃以下、より好ましくは室温～250℃の間の沸点を有するものが用いられる。

【0024】これら溶媒の例としてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチアルアルコール、 t -ブチアルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、 t -ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール等のアルコール類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、ノナン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トリエン、キシレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、テトラリン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の炭化水素；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、フラン、メチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブロキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン等のケトン類；が挙げられる。

【0025】これらの溶媒は単独でも、又はこれらの中から2種類以上を混合しても用いることができる。中でもアルコールとしてはメタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、s-ブタノール又は t -ブタノール等、芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン等、エーテルとしてはジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等、ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン等、脂肪族炭化水素としてはペンタン、ヘキサン、オクタン等が好適である。

【0026】その使用量は、所定量の有機チタン化合物、有機金属化合物及び錯化剤を溶解するのに必要な量以上であれば特に制限されないが、溶解する全物質に対し、一般的には0.1重量%～90重量%、好ましくは1重量%から80重量%の範囲で溶解される。

【0027】有機チタン化合物、有機金属化合物及び錯

化剤の有機溶媒への溶解は、例えば攪拌羽根の付いた槽型反応器を用いる方法等公知の方法を採用することができる。三者の溶解方法は特に制限されず、例えば予め有機チタン化合物、有機金属化合物及び錯化剤のいずれかを有機溶媒中に溶解しておき、これに残りの化合物を投入し溶解する方法、予め三者別々の溶液を作成後混合する方法、更には有機溶媒中に三者を同時に投入し溶解する方法等、適宜選択して行うことができる。加熱したり、還流しながら攪拌し溶解することは均一の溶液を得る上で有効である。

【0028】有機チタン化合物、有機金属化合物及び錯化剤とを有機溶媒に溶解することにより得られる化合物（以下該混合物と呼ぶことがある。）は実質的に共に加水分解される。ここで「実質的に共に加水分解される」とは、有機チタン化合物及び有機金属化合物がほぼ並行して加水分解されることを意味し、この加水分解を共加水分解と呼ぶ。該共加水分解における水の接触方法としては公知の方法が採用できる。水を液体状で接触させる場合は例えれば、水や水を含む他の溶媒を該混合物の溶液に添加したり、逆に水や水を含む他の溶媒に該混合物溶液を滴下する方法を挙げることができる。水を気体状にて接触させる場合は、例えば該混合物の溶液を水蒸気雰囲気中に押し出したり、水蒸気含有窒素や水蒸気自体を該混合物の溶液に吹き込む方法を挙げることができる。また該混合物の溶液は該共加水分解に先立って有機溶媒の一部を予め留去しておいてもよいし、該共加水分解後、有機溶媒を留去してもよい。また該共加水分解と有機溶媒の留去を同時に行うこともできる。

【0029】共加水分解に用いられる適切な水の量は、使用する有機チタン化合物や有機金属化合物の濃度、共加水分解温度、攪拌条件等により一義的ではなく、通常、特定の条件で共加水分解し、得られた加水分解物を焼成したもののフォトクロミック性を評価したりモニターすることによって決めるが、一般的には、該混合物に含まれる有機チタン化合物と有機金属化合物の全モル数に対して少なくとも1モル以上、通常は1～100モルの水が用いられる。該共加水分解温度は、有機チタン化合物及び有機金属化合物の分解温度より低い温度であれば特に制限されず、室温下でも、生産性の点を考慮して加熱下でも共に行うことができる。

【0030】本発明に於いて、該混合物を実質的に共に加水分解及び有機溶媒の除去により得られる加水分解生成物（以下該加水分解生成物と呼ぶことがある。）の形状は限定されるものではなく、各用途において粉体状、板状又は薄片状、繊維状及び各種基板、基材、粉体の表面にコーティングした形状等必要に応じた形状に加工、製造される。例えば粉体や板状、薄片状のものは塗料、印刷、樹脂フィラー、化粧品等の分野に適している。繊維状のものは建設、装飾分野に、又各種表面にコーティングしたものはシャッター、センサー等に適している。

【0031】任意の形状の該加水分解生成物を製造する為には公知の加工方法を用いる事ができる。例えれば粉体状の場合は、該混合物の溶液に水を接触させて液相にて加水分解したり、スプレードライやドラム乾燥にて空気中や気相中の水分と接触させて共加水分解して製造される。また板状や薄片状の該加水分解生成物を製造するにはドラムフレーカーやベルト状の基材に液膜を塗布し、次いで空気中の水分と接触せしめた後、剥離する事により製造できる。この際、所望の形状の該加水分解生成物は有機チタン化合物の濃度、溶媒蒸発の為の加熱温度、加水分解する際の気相中の水分濃度や温度を適宜選択することにより得られる。繊維状に加工するには、水との縮重合で有機チタン溶液を高分子量化したり、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルピロリドン等の有機ポリマーを添加して曳糸性を高めた液を乾式紡糸したり、遠心紡糸、エアージェット紡糸した後共加水分解する事により製造する事ができる。基材の表面にコーティングする場合は、基材を該混合物の溶液に浸漬したり、塗布したりする事により該混合物の液膜を基材表面に形成した後、溶媒の蒸発と該混合物の共加水分解を行う事により製造される。

【0032】以上の方法により得られる任意の形状に加工された該加水分解生成物を、次いで約500～約750℃、好ましくは550～700℃の温度で通常約1時間以上、好ましくは1～3時間焼成する。焼成に際して、送風空気や酸素分圧、水蒸気分圧等の焼成雰囲気を制御することは任意選択事項である。焼成後の酸化チタン系化合物はそのまま、或いは必要に応じて中和処理や解碎、粉碎、篩別、表面処理をして各種用途に用いられる。

【0033】本発明により得られるフォトクロミック性を有する酸化チタン系化合物は、他の物質と混合或いは希釈されて用いられても、フォトクロミズムによる変色度合を明確に識別できる15以上の色差△E（紫外線を60分間照射後のCIE LAB表色系による△E）と55%以上の退色率〔紫外線照射後10分間暗所放置後の、退色率（%）＝{色度（UV60分間照射後）－色度（暗所10分間保管後）}／色度（UV60分間照射後）×100〕で示される式より算出した退色率〕を有しており、極めて利用価値の高いものである。

【0034】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば粒子状、板状或いは薄片状、繊維状等の各種形状で、優れたフォトクロミック性を有した酸化チタン系化合物を得ることができる。また本発明で得られた薄片状酸化チタンは、従来の薄片状酸化チタンの持つ白色度及び隠蔽性、形状による薄片の層状配列や付着性という機能は勿論のこと、ある種の金属、例えは酸化鉄等を含有したものにあってはファンデーションのような化粧料に適用した場合には、従来の化粧料が呈した室内で仕上げた化粧が明

るい太陽光線下では白さが浮き上がり過ぎるという欠点を、その優れたフォトクロミック性により、室内で合わせた化粧肌の色が太陽光線の下において素早く反応変色して、戸外においても化粧肌の白さが目立たず、自然で美しく見えるマークアップ化粧料の提供を可能とするものである。また、看板、ディスプレー等に使用すると、照明に応じて白さが変わり周囲との調和の取れた白さを演出できる等、各種化粧料や塗料、樹脂充填剤等に適用可能であり、その工業的価値は頗る大なるものである。

【0035】

【実施例】以下に本件発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】本発明におけるフォトクロミズムの評価は、以下のようにして行った。本発明により得られた粉状、粒状、薄片状の物質をそのまま暗所に12時間以上保管後の色度とこの試料に2mW/cm²の強度で紫外線を1時間照射した後の色度を分光色差計(SQ-300H;日本電色工業(株)製)で測定し、紫外線照射後の色度と無照射の色度の差から色差(CIELAB表色系による色差△E)を求めた。また退色率については、紫外線照射1時間後の色度と、紫外線を1時間照射した後暗所に10分間保管したときの色度から次式により求めた。

$$\text{退色率} (\%) = \{\text{色度 (UV 60分間照射後)} - \text{色度 (暗所 10分間保管後)}\} / \text{色度 (UV 60分間照射後)} \times 100$$

【0037】実施例1

300mlの3口セパラブルフラスコにテトライソプロポキシチタン42.5g、鉄アセチルアセテート0.16g、イソプロピルアルコール107gを仕込んだ。室温で1時間攪拌し鉄アセチルアセトナートが完全に溶解した後、水12.1g、ホルマリン2.7g、イソプロピルアルコール230gが混合した溶液を室温で60分かけて滴下し、共加水分解を行った。その後オイルバスで加熱し、溶媒のイソプロピルアルコールを留去して該加水分解生成物の粉末を得た。得られた粉末を磁性坩堝に入れ250°C/Hrの昇温速度で350°Cまで昇温しこの温度で1時間保持した後、350°C/Hrの速度で600°Cまで昇温しこの温度で1時間保持した。得られた酸化チタン系化合物の粉末のフォトクロミック性を測定したところ、△Eは19.2、退色率は57.3%であった。

【0038】実施例2及び実施例3

実施例1の方法において、水12.1g、イソプロピルアルコール230gと混合するホルマリンに代えて、パラアルデヒド7.3gまたはアセト酢酸エチル4.3gを用いた以外は実施例1と同様の方法で酸化チタン系化合物粉体を作製し、このもののフォトクロミック性を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

実施例	1	2	3	4
Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄ (g)	42.5	42.5	42.5	42.3
Fe(AcAc) ₃ (g)	0.16	0.16	0.16	0.16
i-C ₃ H ₇ OH (g)	107	107	107	107
NaOC ₂ H ₅ (g)	0	0	0	0.13
加水分解用の水(g)	12.1	12.1	12.1	12.1
i-C ₃ H ₇ OH (g)	230	230	230	230
錯化剤の種類	ホルマリン	パラ アルデヒド	アセト酢酸 エチル	アセト酢酸 エチル
錯化剤混合量 (g)	2.7	7.3	4.3	4.3
色差△E	19.2	19.4	21.6	22.4
退色率 (%)	57.3	69.5	58.2	68.6

【0040】実施例4

300mlの3口セパラブルフラスコにテトライソプロポキシチタン42.5g、鉄アセチルアセテート0.16g、エトキシナトリウム0.13g、イソプロピルアルコール106gを仕込んだ。室温で1時間攪拌し鉄アセチルアセトナートが完全に溶解した後、水12.1g、アセト酢酸エチル4.3g、イソプロピルアルコー

ル230gが混合した溶液を室温で60分かけて滴下し、共加水分解を行った。その後オイルバスで加熱し、溶媒のイソプロピルアルコールを留去して該加水分解生成物の粉末を得た。得られた粉末を磁性坩堝に入れ250°C/Hrの昇温速度で350°Cまで昇温しこの温度で1時間保持した後、350°C/Hrの速度で600°Cまで昇温しこの温度で1時間保持した。得られた酸化チタ

ン系化合物の粉末のフォトクロミック性を測定したところ、 ΔE は22.4、退色率は68.6%であった。

【0041】比較例1

実施例1の方法において、水及びイソプロピルアルコールにホルマリンを添加しないで酸化チタン系化合物を作製した。得られた酸化チタン系化合物の粉末のフォトクロミック性を測定したところ、 ΔE は22.2、退色率は40.6%であった。

【0042】比較例2

実施例4の方法において、アセト酢酸エチルを添加しないで酸化チタン系化合物を作製した。得られた酸化チタン系化合物の粉末のフォトクロミック性を測定したところ、 ΔE は15.6、退色率は42.0%であった。

【0043】比較例3

酸化チタン顔料に酸化鉄(Fe_2O_3)を1%添加し、空気中で800°Cで5時間電気炉で焼成し得られた酸化チタン系化合物の粉末のフォトクロミック性を測定したところ、 ΔE は8.9、退色率は45.6%であった。